基础研究

冷热循环老化对不同光固化复合树脂表面微结构的影响

吕 达[1],刘开蕾[1],姚 瑶[1],张伟生[1],廖楚宏[2],蒋 红[1]
[1]北京大学深圳医院口腔科,广东 深圳 518036;[2]深圳大学化学与化工学院,广东 深圳 518052

摘要:目的 比较几种树脂冷热循环老化后表面形态的改变。**方法** 1种纳米树脂(Z350)和4种微混合填料树脂(P60、Z250、Spectrum、AP-X),以侧壁至中心分层填压固化法制备样块,研磨和抛光侧壁,经水浸泡及5/55 ℃冷热循环40 000次后,分析抛光侧壁表面粗糙值(Ra)的变化,观察扫描电镜下的微结构变化。**结果** 经冷热循环后,抛光面Ra值呈下降趋势。其中Spectrum由0.164±0.024 μm降至0.140±0.017 μm(P<0.001),Z250由0.169±0.035 μm降至0.144±0.033 μm(P<0.001),Ra值接近抛光性能较好的P60(0.121±0.028 μm)。扫描电镜下,5种树脂划痕与凹陷变浅,但Z350样块表面出现裂纹。**结论** 水浸泡及冷热循环可能对复合树脂产生抛光效应,但也可能导致纳米树脂表面产生裂纹。

关键词:复合树脂;抛光;粗糙度;老化

Effect of thermal cycling on surface microstructure of different light-curing composite resins

LÜ Da[1], LIU Kailei[1], YAO Yao[1], ZHANG Weisheng[1], LIAO Chuhong[2], JIANG Hong[1]
[1]Department of Stomatology, Peking University Shenzhen Hospital, Shenzhen 518036, China; [2]College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518052, China

Abstract: Objective To evaluate the effect of thermal cycling on surface microstructure of different light-curing composite resins. **Methods** A nanofilled composite (Z350) and 4 microhybrid composites (P60, Z250, Spectrum, and AP-X) were fabricated from lateral to center to form cubic specimens. The lateral surfaces were abrased and polished before water storage and 40 000 thermal cycles (5/55 ºC). The mean surface roughness (Ra) were measured and compared before and after thermal cycling, and the changes of microstructure were observed under scanning electron microscope (SEM). **Results** Significant decreases of Ra were observed in the composites, especially in Spectrum (from 0.164±0.024 μm to 0.140±0.017 μm, P<0.001) and Z250 (from 0.169±0.035 μm to 0.144±0.033 μm, P<0.001), whose Ra approximated that of P60 (0.121±0.028 μm) with smoothly polished surface. SEM revealed scratches and shallower pits on the surface of all the 5 resins, and fissures occurred on Z350 following the thermal cycling. **Conclusions** Water storage and thermal cycling may produce polishing effect on composite resins and cause fissures on nanofilled composite resins.

Key words: composite resin; polishing; roughness; aging

光固化复合树脂是颗粒增强型的,含有机聚合物基质的高分子复合材料。随着材料工艺的改进,复合树脂展现了出众的美观性、易操作性和物理机械性能,成为牙体缺损修复的主流材料之一。自1972年起,学者开始关注树脂材料固化后的抛光性能[1],致力寻找恰当的成形与抛光方法,提高树脂表面光滑度,减少口腔微生物附着其上,保持修复体周围的牙体和牙周组织健康[2-3]。

然而,口腔内环境复杂多变,在进食、呼吸或说话时,牙面温度由0~60 ℃往返变化[4],粘固在牙体上的复合树脂逐渐老化,有机基质释出[5],无机颗粒脱落,表面性能改变[6]。许多研究团队用体外液体长期浸泡及冷热循环法,模拟树脂在口腔中的老化过程,检测树脂表面形态的变化,评估不同类型树脂的稳定性能[7-8]。

光固化复合树脂填料有向小颗粒发展的趋势,生产商采用粒径0.04~0.4 μm的超微填料和粒径0.7~5 μm的小填料,以不同比例混合,制作出适合不同临床需要的混合填料树脂[9]。一些研究表明经冷热循环或紫外光照射后,混合树脂表面出现不同程度的老化迹象[7, 10]。上世纪80年代中期出现新型技术,将纳米颗粒与树脂基质混合制作成直径约0.6 μm的团簇,推出"纳米复合树脂"。有研究表明以Z350为代表的纳米复合树脂经光固化后,团簇中的颗粒与基质可被均匀磨除,表现出良好的抛光性能[3]。目前有关纳米复合树脂老化后性能的研究尚少。本研究拟观察纳米树脂与几种微混合填料树脂,老化前后表面形态的改变。

1 材料与方法

1.1 树脂样本固化成形

收稿日期:2014-10-17
基金项目:深圳市科技计划资助项目(201202013,201303043)
作者简介:吕 达,主治医师,博士,E-mail: kkdplvda@139.com
通信作者:蒋 红,副主任医师,学士,E-mail: liu_shenghong@163.com

实验用复合树脂的名称与成份见表1。共选用1种纳米树脂与4种微混合填料树脂。成形模具为8 mm×8 mm×5 mm立方体聚四氟乙烯模具，模具与树脂接触的内表面为8 mm×5 mm，其表面光滑而且四壁相互平行。采用由侧壁至中央分层填压法，将同种树脂填压入模具内，每层厚度不超过2 mm，用光强大于600 mW/cm² 的光固化灯光照，最后一层的表面用载玻片压去多余的树脂再光照固化。脱模后形成4个相对光滑的8 mm×5 mm待抛光面。用放大镜观察待抛光面，若见明显的气泡则舍弃并补制。每种树脂制作7个样块。

表1 实验用复合树脂的名称与成份

Tab.1 Brand and chemical composition of the tested composite resins

Brand	Manufacturer	Inorganic particle size	Inorganic weight
Microhybrid			
Spectrum	Dentsply	0.7~2.5μm（mean<1 μm）	77%
Clearfil AP-X	Kurary	1~3μm	85%
Filtek Z250	3M ESPE	0.01~3.5 μm（mean 0.6 μm）	82%
Filtek P60	3M ESPE	0.01~3.5 μm（mean 0.6 μm）	83%
Nanofilled			
Filtek Z350	3M ESPE	20 nm（Cluster：0.6~1.4 μm）	78.5%

1.2 树脂样本抛光

用Super-Snap Rainbow抛光系统（松风公司，日本）抛光每个树脂样块的4个待抛光面。在含水雾冷却的条件下，使用黑色碟研磨，再依次使用紫、绿、红色碟抛光，手法为单一方向抛磨，每种彩碟重复20 s。设定电机的转速为约20 000 r/min。每步操作完成后使用蒸馏水冲洗。制作完毕贮存于37 ℃生理盐水中保存。24 h后，每种树脂随机抽取1块作电镜观察，其余6块测量抛光面的粗糙值，并进入水浸泡与冷热循环老化实验。

1.3 抛光面粗糙值的测量

测量表面粗糙度（Average surface roughness, Ra）的仪器为表面粗糙度仪（Surftest SJ-401, Mitutoyo, Kanagawa, 日本）。树脂样块抛光后吹干，用精密台钳夹持，置于测试台。触针尖端直径2 μm，压力0.75 mN，进速1 mm/s。触针测量轨迹为试样表面中央走行4 mm。每个面测量3次取平均值。

1.4 树脂浸泡与冷热循环老化

树脂样块于37 ℃生理盐水中浸泡30 d后，用不锈钢网状吊篮承载树脂，放置于冷热循环仪（TC-501F，威尔公司，苏州，中国）中。设置高温水浴温度55 ℃，低温水浴温度5 ℃，每次停留时间30 s后转变温度，共循环40 000个周期。循环结束后测量抛光面的Ra值，并在扫描电镜观察。

1.5 扫描电镜观察表面微结构

将树脂样块分别进行清洗，干燥，离子溅射仪喷金。用导电胶将样本固定在标本台上，在扫描电子显微镜（S-3400N，日立公司，日本）下观察抛光面的表面微结构。设置工作电压为15.0 kV，放大倍数为1000倍。实验的具体流程见图1。

1.6 统计学分析

使用SPSS 13.0软件进行配对*t*检验，比较水浸泡+冷热循环前后抛光面Ra值变化；单因素方差分析及S-N-K法比较组间差异。检验水准α=0.05。

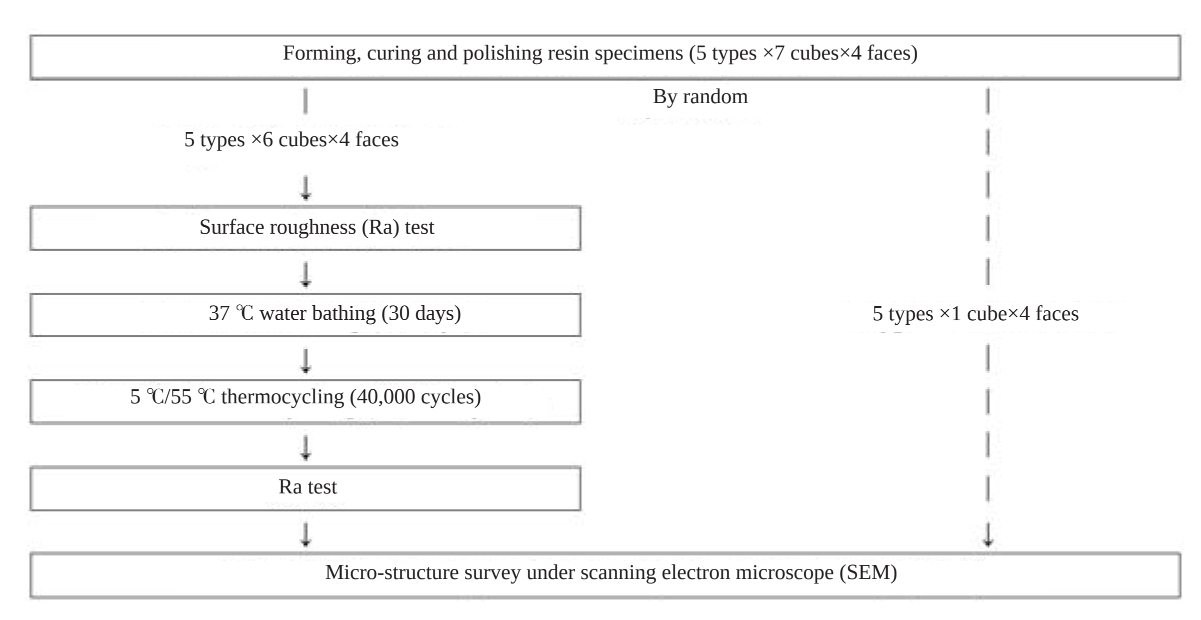


图1 实验流程

Fig.1 Flow chart of the experiment procedure.

2 结果

2.1 老化后抛光面Ra值变化

老化前后实验树脂的Ra值变化，以及不同树脂组Ra值的组间比较如表2所示。

表2 复合树脂老化前后表面粗糙值比较

Tab.2 Comparison of average surface roughness (Ra) of the composite resins before and after aging (each group n=24)

	Ra ($\bar{x}\pm s$, μm)			t	$P^{\#}$
	Before aging	After aging	Increment		
Filtek P60	0.125±0.030[a]	0.121±0.028[e]	-0.003±0.025	0.625	0.538
Spectrum	0.164±0.024[b]	0.140±0.017[e]	-0.024±0.022	5.311	<0.001
Filtek Z250	0.169±0.035[b]	0.144±0.033[e]	-0.024±0.019	6.163	<0.001
Filtek Z350	0.205±0.052[c]	0.185±0.053[f]*	-0.021±0.035	2.844	<0.001
Clearfil AP-X	0.270±0.082[d]	0.257±0.061[g]	-0.013±0.042	1.502	0.147

Paired sample t-test, * outside fissures, a-g: Intergroup insignificant Ra values were labelled in the same letter according to S-N-K test.

经冷热循环后，树脂Ra值有下降趋势（即光滑度上升）。Spectrum的Ra值由原0.164±0.024 μm下降至0.140±0.017 μm（P<0.001），Z250的Ra值由原0.169±0.035 μm下降至0.144±0.033 μm（P<0.001）。P60和AP-X的Ra值虽有变小趋势，但未达到统计显著性。

六块Z350样块中，有两块共六个面出现肉眼可见的多条裂缝。粗糙仪探头经过裂缝时，测量异常大的Ra值（>1 μm）。本实验中特意使粗糙仪探头大致平行于裂缝行走，并避让裂缝，测得Ra值较老化前有下降趋势（0.205±0.052 μm降至0.185±0.053 μm，P<0.001）。

老化前，P60的Ra值最小，Spectrum与Z250次之，Z350再次之，AP-X的Ra值最大。老化后，P60、Spectrum和Z250的Ra值相近，无统计学差异，避让裂缝测得的Z350的Ra值较大，而AP-X的Ra仍为最大。

2.2 扫描电镜观察表面微结构变化

Spectrum及Z250树脂老化前，抛光面可见遗留齐整的划痕，无机填料颗粒分布均匀，个别颗粒脱落形成显著的凹陷；老化后，划痕与凹陷均变浅变圆钝，凹陷的分布与老化前的相似。P60树脂亦可见老化后的划痕和凹陷变得平缓、不清晰。AP-X树脂老化后，表面仍有大颗粒填料脱落遗留的较大的缺损。Z350老化后出现散在的裂缝，不同视野内的裂缝走行不同，而裂缝外的表面颗粒脱落较少，地理形态较光整，划痕和缺陷比老化前的少见，而且平缓圆纯（图2）。

3 讨论

复合树脂在牙体窝洞内固化后，暴露在口腔内湿度、温度及酸碱度多变的复杂环境中，残留单体逐渐释出，有机聚合链断裂，填料和基质之间出现应力，偶联层破坏，树脂表面部分成份脱落，导致物理性能改变[4, 6]。体外老化实验可以检测不同加工方法或不同化学成份的树脂的抗老化能力。相比光照射加速老化法[11]，浸泡及冷热循环老化法虽然耗时较长，但实验条件比较接近固化树脂所面临的口腔环境[4, 7]。本研究进行40 000次的口腔可耐受极端温度（5~55 ℃）循环浸泡，仅能模拟口腔内的冷热交替环境，未能考虑口腔内酸碱度、有机溶剂和物理磨擦对树脂的影响，这是本研究的局限性。

由于基质和填料的热膨胀系数和导热系数不同，温度循环可使基质与填料之间产生应力，促使填料颗粒或有机基质脱落，引起表面粗糙度的变化。Montes[12]报告早期使用的树脂经10/60 ℃循环10 000次后，Ra有增加趋势，但未作统计分析。Tabatabaei[5]检测浸泡了混合填料树脂（Filtek, 3M）样块的纯水和水溶液中，有树脂释出的单体。Minami[7]制作几款混合填料树脂及微填料树脂样块，将光照面作抛光，在4/60 ℃水中循环20 000~50 000次后，在扫描电镜下见原光滑的抛光面出现不同程度的颗粒脱落，2款无机填料重量百分比超过80%的石英填料树脂（Beautiful Shofu和Inten-S Ivoclar）的Ra值显著上升。而Tuncer[13]认为5/55℃水循环10 000次后，混合填料树脂的光照面粗糙度并不受影响。

与既往研究不同，本研究观察对象是非光照面，类似使用金属邻面成形片作充填时的树脂邻轴面。结果显示，冷热循环老化后，抛光面的Ra值反而呈下降趋势。在SEM下查找原因，可见冷热循环老化前，混合填料树脂Z250和Spectrum表面遗留研磨造成的划痕，还有颗粒抛落后形成的孔隙；冷热循环老化后，这两种树脂的孔隙密度与老化前相似，即少有新的颗粒脱落，而原划痕和凹陷变得更平缓，所以Ra均显著下降，接近抛光性能较好的P60。该可能与Z250和Spectrum良好的填料-基质偶联作用有关。AP-X以及P60亦有类似的现象，提示树脂在口腔中有二次被动抛光的可能。

以Z350为代表的纳米树脂是含甲基丙烯酸酯基质的石英填料树脂。它是采用"溶胶-凝胶"（Sol-Gel）技术，由硅胶经烧结、研磨后浸润到硅烷偶联剂中，再和纳

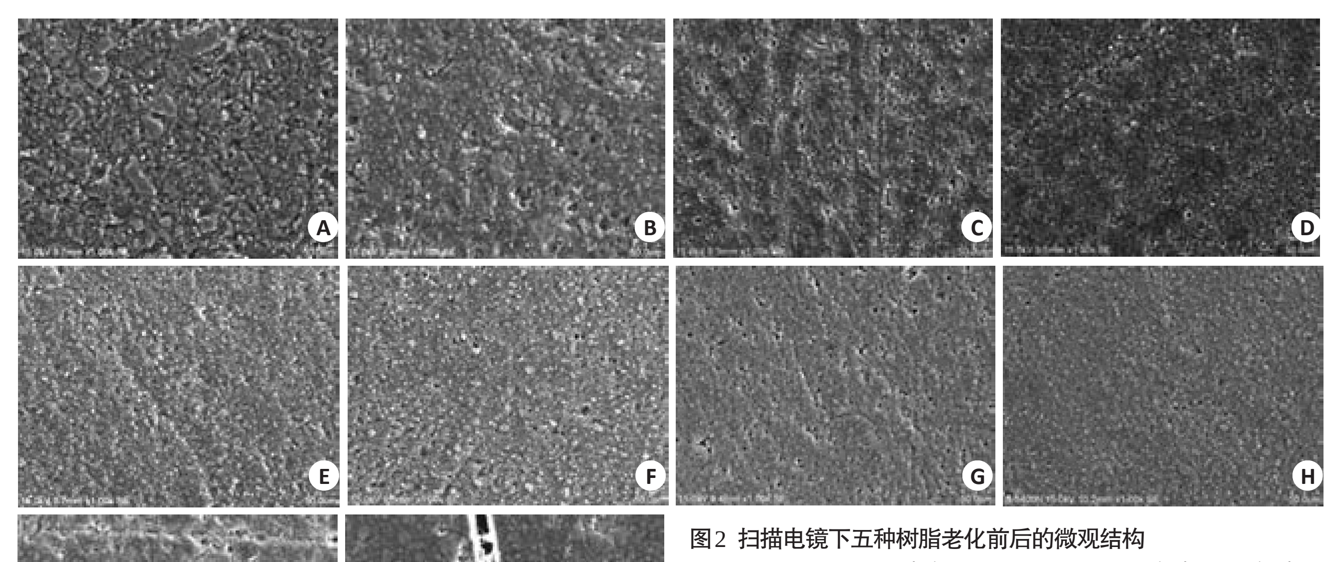


图2 扫描电镜下五种树脂老化前后的微观结构

Fig.2 Microstructure of the 5 composite resins before and after aging under scanning electron microscope (Original magnification: ×1000). *A, C, E, G, I*: AP-X, Z250, Spectrum, P60, and Z350 before aging, respectively, with scratches due to abrasing and polishing and pits on the surface due to missing particles; *B, D, F, H*: AP-X, Z250, Spectrum and P60 after aging, respectively, with scratches and pits that became shallow and obscure. *J*: Z350 after aging showing fissures in various directions. The surface outside the fissures showed less missing particles.

米颗粒一起均匀分布于树脂基质中,获得独特的纳米团簇成分[14]。本实验SEM下可见,Z350样块经冷热循环老化后,纳米团簇内基质与填料仍结合良好,孔隙密度无明显增加,划痕与凹陷均变浅。但是唯独Z350出现了裂缝。既往的研究认为,样块在接受循环施力时,异质材料的交接面易出现微裂纹[6]。纳米团簇内有机基质与无机填料虽可均匀融合,但各成份的热胀系数不同,分层成形时也产生了连接界面,潜在的异质性可能是冷热循环后裂纹出现的原因。其机理仍需进一步研究。

因此,水浸泡和冷热循环可能对复合树脂产生抛光效应,但也可能导致纳米树脂表面产生裂纹。

参考文献:

[1] Gantz PO, Larsson LA. Surface roughness of composite resins before and after finishing [J]. Acta odontologica Scandinavica. 1972, 30(3): 335-47.

[2] Reis AF, Giannini M, Lovadino JR, et al. Effects of various finishing systems on the surface roughness and staining susceptibility of packable composite resins [J]. Dent Mater, 2003, 19(1): 12-8.

[3] 王南燕, 欧阳勇. 纳米填料复合树脂抛光后表面粗糙度及微结构的比较[J]. 中华口腔医学研究杂志. 2010, 4(1):27-33.

[4] Gale MS, Darvell BW. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations [J]. Journal of dentistry, 1999, 27(2): 89-99.

[5] Tabatabaei MH, Sadrai S, Bassir SH, et al. Effect of food stimulated liquids and thermocycling on the monomer elution from a nanofilled composite [J]. The open dentistry journal, 2013, 7: 62-7.

[6] Drummond JL. Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials [J]. J Dent Res, 2008, 87(8): 710-9.

[7] Minami H, Hori S, Kurashige H, et al. Effects of thermal cycling on surface texture of restorative composite materials [J]. Dent Mater J, 2007, 26(3): 316-22.

[8] dos Reis AC, de Castro DT, Schiavon MA, et al. Microstructure and mechanical properties of composite resins subjected to accelerated artificial aging [J]. Brazilian dental journal, 2013, 24(6): 599-604.

[9] Hannig M, Fu B. Effect of air abrasion and resin composite on microleakage of Class V restorations bonded with self-etching primers [J]. J Adhes Dent, 2001, 3(3): 265-72.

[10] 林金莹, 姚江武, 林昌健. 刷牙对老化后的光固化复合树脂的色度和微结构影响 [J]. 临床口腔医学杂志, 2008, 24(9): 541-4.

[11] Sirin Karaarslan E, Bulbul M, Yildiz E, et al. Effects of different polishing methods on color stability of resin composites after accelerated aging [J]. Dent Mater J, 2013, 32(1): 58-67.

[12] Montes GG, Draughn RA. *In vitro* surface degradation of composites by water and thermal cycling [J]. Dent Mater, 1986, 2 (5): 193-7.

[13] Tuncer S, Demirci M, Tiryaki M, et al. The effect of a modeling resin and thermocycling on the surface hardness, roughness, and color of different resin composites [J]. J Esthet Restor Dent, 2013, 25(6): 404-19.

[14] Silikas N, Kavvadia K, Eliades G, et al. Surface characterization of modern resin composites: a multitechnique approach [J]. Am J Dent, 2005, 18(2): 95-100.

(编辑:孙昌朋)